Münster i/W. 1934. № 42

Phil. Diss.

Chemie

Ueber die Aktivierung von Oxyden.

INAUGURAL-DISSERTATION
zur Erlangung der Doktorwürde der Hohen Philosophischen und Naturwissenschaftlichen Fakultät der Westfälischen Wilhelms-Universität zu Münster in Westfalen

vorgelegt von

Hans Roters
aus Rheine i. Westf.

Gedruckt in der Dissertations-Druckerei Heinr. & J. Lechte, Emsdetten

1 · 9 · 3 · 4

Tag der mündlichen Prüfung: 30. November 1932.

Dekan: Herr Prof. Dr. Ley.

Referent:
Herr Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Dr. med. h. c. Dr. ing. e. h. Schenck.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547224_0209

Einleitung.

Untersuchungen über die Aktivierung von Metallen, die von R. Schenck und Mitarbeitern im chemischen Institut der Universität Münster durchgeführt wurden[1]), haben gezeigt, daß es möglich ist, die Lage der Oxydations-Reduktionsgleichgewichte über Metall-Oxydul als Bodenphasen unter einer Kohlenmonoxyd-Kohlendioxydatmosphäre einmal durch feine Verteilung des Metalls zu beeinflussen, dann aber auch durch Zusätze bestimmter Oxyde, wenn diese mit dem aus dem Metall sich bildendem Oxyd feste Lösungen, Mischkristalle oder Verbindungen bilden können. In beiden Fällen geht der Einfluß dahin, daß das Metall unter jenen Bedingungen leichter Sauerstoff aufnimmt, d. h. unedler, aktiver wird. Es sind also zwei Arten der Aktivierung zu unterscheiden: Erstens kann sie durch die feine Verteilung verursacht sein, zweitens durch Mischkristall- oder Verbindungsbildung des zugesetzten Oxyds mit dem Metalloxyd.

Eine Aktivierung erster Art zeigen Eisenpulver möglichst großer Oberfläche, die man durch Reduktion geeigneter Eisenverbindungen bei möglichst tiefer Temperatur erhält. Diese Präparate nehmen leichter Sauerstoff auf als kompaktes oder gesintertes Metall[2]).

Außer durch die besondere Herstellung läßt sich eine feine Verteilung und somit eine Aktivierung erster Art noch durch Dispersion des Metalls in einer indifferenten Substanz erreichen. Das Verdünnungsmittel kann ein bei den Versuchsbedingungen stabiler Stoff sein, der weder mit dem Metall noch mit den Verbindungen, die beim Versuch aus ihm entstehen, irgendwie reagiert. Ist diese Voraussetzung nicht erfüllt, so tritt die zweite Art der Aktivierung auf. Sie läßt sich aber auch bei Zusätzen solcher Oxyde vermeiden, die mit dem Oxyd des in ihm verteilten Metalls Mischkristalle oder Verbindungen bilden könnten, wenn man Gleichgewichte zwischen diesen Bodenkörpern und einer Sau-

[1]) R. Schenck u. H. Wesselkock, Z. anorg. u. allg. Chem. 184 (1929), 39. R. Schenck, Fr. Kurzen u. H. Wesselkock, Z. anorg. u. allg. Chem. 206 (1932) 273.

[2]) R. Schenck, Th. Dingmann, H. Kirscht u. A. Kortengräber, Z. anorg. u. allg. Chem. 206 (1932), 73.

erstofffreien Gasphase untersucht, also die Entstehung des Oxyds unmöglich macht. Ein Beispiel hierfür bieten die Zementierungsgleichgewichte bei den Eisen-Magnesiumoxyd- und Wolfram-Magnesiumoxyd-Gemischen[3]). Dabei bildete Methan-Wasserstoff-Mischung die Gasphase; somit war Oxydbildung und zweite Art der Aktivierung ausgeschlossen.

Es zeigte sich hier aber noch eine andere Art des Einflusses durch den Zusatz. Die Karbidbildung wurde unter bestimmten Bedingungen, — auf Einzelheiten soll hier nicht näher eingegangen werden — weitgehend verhindert, und zwar immer dann, wenn ein Karbid hätte entstehen müssen, das auf 1 C-Atom mehrere Me-Atome, wie im Fe_3C u. W_5C_2, enthält. Das zugesetzte Oxyd bewirkte eine so weitgehende Trennung der Metallatome, daß nicht immer mehr 3 bzw. 5 Atome so nahe benachbart waren, wie es für das Zustandekommen des Karbids erforderlich ist. Infolge sterischer Hinderung bleibt die Karbidbildung zum Teil aus. Wenngleich nun diese unmöglich gemacht ist, so wird darum die Neigung dazu weiter bestehen. Das Metall-Atom wird auf Gasmoleküle, wie CH_4 oder CO, noch Kräfte ausüben, die in ihnen Spannungen hervorrufen und sie anregen. Hierin besteht eine weitere, den schon genannten sich anschließende Art der Aktivierung.

Der eingangs erwähnte Einfluß des Zusatzes infolge Mischkristall- oder Verbindungsbildung, der als letzter noch zu besprechen bleibt, ist eine Selbstverständlichkeit nach der Phasenregel von Gibbs. Denn die Aenderung der Bodenphase, die in einem solchen Falle eintritt, bedingt notwendig eine Verschiebung des chemischen Potentials. Sie muß geradezu eintreten, ganz gleichgültig wie die Systeme zusammengesetzt sind, wenn nur irgendwie die Entstehung einer Verbindung oder eines Mischkristalls möglich ist.

Welchen Einfluß der Zusatz jeweils ausübt, muß von Fall zu Fall entschieden werden. Häufig werden sich die verschiedenen Arten der Aktivierung überlagern. Bei den in Folgendem wiedergegebenen Versuchen handelt es sich in erster Linie um eine Aktivierung infolge Mischkristall — oder Verbindungsbildung.

Wurden bislang nur Metall-Oxydsysteme untersucht, so lag es nahe, auch reine Oxydsysteme zu studieren, deren eine Komponente, — ein niederes oder höheres Oxyd eines mehrere Oxydationsstufen bildenden Metalles, — noch Sauerstoff aufzunehmen bzw. abzugeben vermochte.

---

[3]) R. Schenck u. Mitarbeiter, Z. anorg. u. allg. Chem. 206 (1932), 273.

Bei diesen Bodenkörpern sind nun zwei Möglichkeiten gegeben: Einmal bildet das höhere Oxyd mit dem zugesetzten eine Verbindung oder einen Mischkristall und wird dadurch stabilisiert. In diesem Falle ist das niedere Oxyd leichter oxydierbar, unedler geworden. Zweitens können die Stabilitätsverhältnisse gerade umgekehrt sein. Das niedere Oxyd ist zur Mischkristall- oder Verbindungsbildung befähigt; es ist dadurch edler geworden. Das höhere wird leichter reduziert. Außerdem besteht aber die Möglichkeit, daß im ersten Fall auch das niedere Oxyd, im zweiten das höhere mit dem zugesetzten irgendwie reagiert. Dann hängt es ganz von der Beständigkeit der verschiedenen Mischkristalle bzw. Verbindungen ab, ob eine Erhöhung oder Erniedrigung der Sauerstofftension eintritt.

Untersucht wurden folgende Systeme:

A. $MnO + Al_2O_3$.

B. CeO_2 + Fremdoxyd. Diese waren:
Al_2O_3, ZrO_2, ThO_2, TiO_2, La_2O_3 und MgO.

Versuchsmethodik.

Herrscht zwischen einem Oxyd und einer CO/CO_2-Atmosphäre Gleichgewicht, so kann man aus dem CO/CO_2-Verhältnis der Gasphase auf den Sauerstoffdruck des Oxyds schließen; denn dieser ist dem Ausdruck $\left(\frac{C_{CO_2}}{C_{CO}}\right)^2$ proportional, wie bei Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf das Gleichgewicht $2\,CO + O_2 = 2CO_2$ sofort zu ersehen ist. Zur Untersuchung der durch Fremdoxyde hervorgerufenen Aenderung der Sauerstofftension gewisser Oxyde wurden deshalb die Gleichgewichte zwischen Bodenkörper und einer CO/CO_2-Atmosphäre bei konstanter Temperatur studiert. Es wurde 100%iges CO_2 bzw. CO aufgegeben, das sich mit dem Bodenkörper ins Gleichgewicht setzte. Nach Einstellung desselben wurde die Zusammensetzung der Gasphase analytisch ermittelt. Da die umgesetzte Gasmenge bekannt war, ließ sich die aufgenommene bzw. entzogene Menge Sauerstoff berechnen.

Die Versuche wurden in der gleichen Apparatur durchgeführt, die seit Jahren bei den Gleichgewichtsuntersuchungen über „die Reduktions-Oxydations- und Kohlungsvorgänge beim Eisen[4])“ angewandt wurden. Daher erübrigt sich eine eingehende Beschreibung an dieser Stelle. Es sei nur das zum Verständnis Notwendige gesagt.

[4]) R. Schenck, u. Th. Dingmann, Z. anorg. u. allg. Chem. 164, (1927), 158 und 166, (1927) 122.

In zwei elektrischen Oefen (nach Ubbelohde) lagen je zwei einseitig geschlossene Rohre aus Pythagorasmasse, in die das mit der Substanz gefüllte Korundschiffchen eingeführt wurde. Das Schiffchen befand sich, darauf wurde stets geachtet, an der Stelle bester Temperaturkonstanz des Ofens. Manometer, die mit den Reaktionsrohren in Verbindung standen, ermöglichten die Beobachtung etwaiger Druckänderung während des Versuchs. Mit Schliffen, die mit Picein hochvakuumdicht verkittet wurden, waren die Reaktionsrohre mit dem Röhrensystem verbunden. An diesem waren ferner angeschlossen 2 Gasometer, ein Volumengefäß mit Manometer, das zur Gasaufgabe diente, eine Töplerpumpe zur Gasentnahme, mit der auch auf Vakuum geprüft wurde, Phosphorpentoxydgefäß, Quecksilberdampfstrahlpumpe und Gasentwicklungsapparatur. Die Absperrung der einzelnen Teile der Apparatur ermöglichten Leyboldhähne. Es sei noch darauf hingewiesen, daß die ganze Apparatur keine Gummiverbindung enthielt; die einzelnen Teile waren miteinander verblasen. Endlich muß noch erwähnt werden, daß mehr als 2 Grad betragende Temperaturschwankungen während der Dauer des Versuchs nicht vorkamen.

Die zur Analyse der Gase dienende Apparatur ist ausführlich in einer Arbeit von R. Schenck u. Th. Dingmann Z. anorg. u. allg. Chem. 209 (1932), 1 beschrieben. Darum kann hier auf eine eingehende Schilderung verzichtet werden.

Gase.

Das Kohlenmonoxyd wurde aus reiner Schwefelsäure und Ameisensäure entwickelt. Letztere wurde tropfenweise, etwa ein Tropfen in 10 Sekunden, zugegeben. Dadurch wurde eine langsame, stetige Entwicklung erzielt. Das Gas wurde zunächst durch eine konzentrierte Kalilauge, dann über festes Aetzkali und Phosphorpentoxyd geleitet und so gereinigt. Zur Prüfung auf Reinheit wurden etwa 10 ccm Gas mittels Kupferoxyd zu Kohlendioxyd oxydiert. Das hierzu verwandte Reaktionsgefäß aus schwerschmelzbarem Jenaer Glas, das in einem kleinen elektrischen Ofen lag, war hochvakuumdicht mit der Apparatur verbunden. Ergab die Analyse des oxydierten Gases 100 % CO_2, so wurde das Kohlenmonoxyd für die Versuche verwandt. Einige Analysenwerte seien zum Belege angeführt:

% CO_2 : 100; 100; 99, 96.

Das Kohlendioxyd wurde aus Magnesit entwickelt und vor der Aufgabe auf Reinheit geprüft. Die Analysen ergaben stets 100 % CO_2.

Ueber die Analyse der Reaktionsgase, die in der erwähnten Apparatur durchgeführt wurde, braucht nichts mehr gesagt werden, da sie lediglich in der geschilderten CO_2-Bestimmung bestand. Das bei der Oxydation eines niederen Oxyds mittels CO_2 sich bildende Kohlenmonoxyd wurde durch Verbrennung als solches nachgewiesen.

Herstellung der Bodenkörper.

Es war für das Erhalten einwandfreier Ergebnisse unbedingt erforderlich, daß die Bodenkörper keine Bestandteile enthielten, die selbst eine merkliche reduzierende oder oxydierende Wirkung ausübten. Solche konnten sein: Oxyde unedler Metalle oder Säurereste wie Sulfat oder Nitrat; aus letzterem wurden die Bodenkörper hergestellt.

Fremde Oxyde waren bis auf einen Fall, indem sie aber infolge der geringen Menge keinen Einfluß auf die erhaltenen Resultate haben konnten, nicht zugegen. Das Nitrat wurde durch Glühen restlos zerstört; denn in den Oxydgemischen konnte solches nicht mehr nachgewiesen werden.

Bedeutende Schwierigkeiten machte die Entfernung auch der letzten Spuren des Sulfats, das alle Ausgangssubstanzen in verschieden geringer Menge enthielten; infolge seiner Reduzierbarkeit durch CO beeinflußte es die Messungen. Durch Glühen war es nicht zu entfernen, wofern man die Temperatur, bei der der Versuch später durchgeführt werden sollte (700°), nicht beträchtlich überschreiten wollte. Sehr hohe Temperaturen mußten vermieden werden, um nicht die Feinverteilung der Substanz zu gefährden. Wiederholte Reduktion und Oxydation der Oxydgemische führte ebensowenig zum Ziele. Das zeigte sich, als ein im Versuch reduzierter Bodenkörper, der beim Ausbau stark nach Schwefelwasserstoff roch, nach seiner Reoxydation, zum zweiten Male eingebaut, dieselbe Abbaukurve ergab. Wieder ließ sich nach dem Ausbau an feuchter Luft H_2S feststellen, sowohl durch den Geruch als auch mit Bleiacetatpapier.

Zum Ziele führte endlich die Reduktion im feuchten Wasserstoffstrom bei etwa 750°. Dabei wurden die Sulfate zu Sulfiden reduziert. Der Wasserdampf bewirkte Hydrolyse der Sulfide, also

Ueberführung in Oxyd. Da mit strömendem Wasserstoff gearbeitet wurde, verlief die Reaktion quantitativ in genanntem Sinne. Diese Methode bewährte sich ausgezeichnet und erwies sich als brauchbar, um selbst äußerst geringe Mengen Sulfat bzw. Schwefel zu entfernen.

Es sei darauf aufmerksam gemacht, daß sie auch analytisch verwertet werden kann. Sie hat aber nur dann Bedeutung, wenn es sich um geringe Spuren Schwefel handelt und selbst diese, wie in vorliegendem Falle, unbedingt entfernt werden müssen.

Die Arbeitsweise wird nachfolgend kurz beschrieben:

Das den Bodenkörper enthaltende Korundschiffchen stand in einem Porzellanrohr, das einerseits mit der H_2-entwicklung verbunden war, andererseits mit einem Korkstopfen verschlossen, durch dessen Durchbohrung ein kapillar ausgezogenes Glasröhrchen geführt war. Das Porzellanrohr lag in einem elektrisch heizbaren Ofen.

Der elektrolytisch entwickelte Wasserstoff passierte eine auf 300° geheizte Kupferspirale, eine Waschflasche mit Kalilauge und eine mit Wasser.

Die vollständige Entfernung des Schwefels aus dem Oxydgemisch wurde mittels eines Bleiacetatpapieres festgestellt, das über erwähntes Glasröhrchen gehängt, nach einer Stunde keine Braunfärbung zeigen durfte. In einigen Fällen dauerte das mehrere Tage.

Nach der Reduktion im feuchten Wasserstoffstrom, der alle Bodenkörper unterworfen wurden, erfolgte bei den Ceroxydgemischen Oxydation im trockenen Sauerstoffstrom, (ebenfalls elektrolytisch an Nickelelektroden in 30%iger Kalilauge entwickelt), bei den Manganoxydsubstanzen Nachreduktion im trockenen Wasserstoffstrom.

Die einzelnen Bodenkörper.

A. $MnO + Al_2O_3$.

1. MnO. Aus Mangankarbonat wurde zunächst das Formiat hergestellt und dieses durch Umkristallisieren gereinigt. Durch Glühen des Formiats in der Platinschale und Reduktion des Glühprodukts im H_2-strom wurde grünes MnO erhalten.

2. $MnO + 1Al_2O_3$; $1MnO + 5{,}8Al_2O_3$. Eine Lösung von Manganformiat, deren Mangangehalt annähernd bekannt war, wurde mit der entsprechenden Menge Aluminiumnitrat versetzt. Diese Lösung wurde aus einem Tropftrichter in eine glühende Platinschale gespritzt. Das erhaltene Oxyd wurde im Achatmörser fein gepulvert, nochmals geglüht und nachher reduziert.

B.

I. CeO_2+Fremdoxyde.

1. CeO_2 wurde aus Cernitrat (Merck, reinst) durch Glühen im Platintiegel hergestellt.

2. Die Oxydgemische

wurden wie folgt erhalten:

Es wurden Nitratlösungen der betreffenden Komponenten angesetzt und ihr Oxydgehalt bestimmt. Bekannte Mengen der Lösungen wurden zusammengegeben und in der Platinschale eingedampft. Die Nitrate wurden zu Oxyd verglüht und dieses im Achatmörser gepulvert.

Die benutzten Ausgangsstoffe seien, soweit das noch nicht geschehen, hier kurz besprochen.

Das Thornitrat war ein Präparat von Merck; es enthielt Spuren Sulfat; andere Metalle waren nicht nachweisbar.

Das Aluminiumnitrat enthielt außer Sulfat Spuren Eisen, etwa 0,1 %. Die Versuchsergebnisse wurden dadurch nicht wesentlich beeinträchtigt. Zum Teil wurde für die Al_2O_3-haltigen Bodenkörper Aluminiumsulfat, eisenfrei von Merck, verwandt. Das Sulfat wurde entweder durch Fällen mit Ammoniak und Lösen des Hydroxyds in Salpetersäure (pro analysi) oder durch Fällen des Sulfats mit Baryumnitrat in Nitrat überführt. Das hieraus gewonnene Oxyd enthielt sehr geringe Spuren Eisen, etwa 0,008 % Fe nach der kolorimetrisch durchgeführten Bestimmung.

Das Lanthannitrat war ein Präparat von Kahlbaum.

Das Magnesiumnitrat wurde aus reinem MgO und reiner Salpetersäure hergestellt. Zirkonnitrat wurde durch Lösen von Zirkonhydroxyd in reiner Salpetersäure erhalten. Es enthielt Spuren Eisen und Kieselsäure.

Die Cer-Titanoxydgemische wurden aus den für sich bereiteten Oxyden durch inniges Verreiben im Achatmörser gewonnen.

B.

II. TiO_2+Al_2O_3.

Die Titan-Aluminiumoxyd-Bodenkörper wurden aus den Nitratlösungen durch Fällen mit Ammoniak und Verglühen der Hydroxyde in der Platinschale hergestellt.

Die Titannitratlösung wurde aus Titanhydroxyd bereitet. Das Hydroxyd wurde zuerst in Salzsäure gelöst, aus dieser Lösung wieder mit Ammoniak gefällt und durch Dekantieren ausgewaschen. Darauf wurde es in reiner Salpetersäure gelöst, nochmals gefällt, gewaschen und gelöst.

Einbau der Bodenkörper.

A. Die Mangan enthaltenden Bodenkörper wurden nach der Reduktion im feuchten und trocknen Wasserstoffstrom in einem Wägegläschen gewogen und in die Apparatur eingebaut. Darauf wurde evakuiert. Blieb nach längerem Warten, etwa 12 Stunden, im Reaktionsrohr Hochvakuum, so wurde der Ofen angeheizt. Da die Substanz beim Wägen und Einbau mit der Luft in Berührung gekommen war, war es möglich, daß eine geringe Oxydation des Manganoxyduls erfolgt war. Deswegen wurde in der Apparatur bei der Versuchstemperatur etwa 30 mal mit stehendem Wasserstoff nachreduziert. Endlich wurde dieser quantitativ abgepumpt, das dauerte mindestens 8 Tage. Danach wurde erstmalig Kohlendioxyd aufgegeben.

B. Die CeO_2+$Me_n O_m$ —, TiO_2+Al_2O_3-Bodenkörper wurden nach der Reduktion im feuchten H_2-strom im trocknen O_2-strom zur Gewichtskonstanz aufoxydiert und eingebaut. Blieb etwa einen Tag nach dem Evakuieren, das sofort nach dem Einbau erfolgte, im Reaktionsrohr Vakuum, so wurde angeheizt. Dabei gaben die Substanzen Gas ab, wie die mit dem Reaktionsrohr in Verbindung stehendem Manometer zeigten. Das Gas war wahrscheinlich adsorbierter Sauerstoff bzw. Luft. Denn vom Cerdioxyd wie einigen der zugesetzten Oxyde ist bekannt, daß sie Gase adsorbieren; das CeO_2 z. B. 0,03%[5]). Die abgegebenen Gase wurden wiederholt abgepumpt. War nach längerer Zeit, es wurde mindestens einen Tag gewartet, keine Gasabgabe mehr wahrnehmbar, wurde das erste Kohlenoxyd aufgegeben.

Versuchsergebnisse.

A. Das System $MnO+Al_2O_3$.

Die Versuchstemperatur betrug 725°. Während reines Manganoxydul durch CO_2 nach Eisaburo Nischibori, Kyoto[6]) nicht oxydiert wird, nimmt es mit Aluminiumoxyd vermischt Sauerstoff auf. Die untersuchten Bodenkörper enthielten auf 1 Mol MnO 1 bzw. 5,8 Mol Al_2O_3. Die Ergebnisse sind in nachfolgender Tabelle und Schaubild zusammengestellt. In letzterem sind auf der Abszisse die aufgenommenen Prozente Sauerstoff, auf der Ordinate die Prozente CO_2 aufgetragen, die die Gasphase nach der Gleichgewichtseinstellung enthielt.

---

[5]) R. Ruer u. J. Kuschmann, Z. anorg. u. allg. Chem. 173 (1928), 233.
[6]) Z. 1931 II, 1839.

Die Sauerstoffaufnahme erfolgte, wie die Zeichnung deutlich erkennen läßt, am stärksten bei dem System größter Verdünnung.

Bodenkörper: $1MnO + 1Al_2O_3$.

Temp. 725° Einwage: 1,8519 g. 40,97% MnO: 0,7590 g MnO.

Nr.	Aufgegebene Menge CO_2 ccm	Einwirkungsdauer in Std.	Druck im Reaktionsrohr	Analyse des Endgases % CO_2	Sauerstoffaufnahme in mg	O_2 Summe in %
1	4,1	92		8,95	0,26	0,03
2	5,7	77		4,74	0,45	0,06
3	8,7	144		4,50	0,73	0,10
4	10,5	96	konstant	3,30	0,98	0,13
5	10,4	76		2,30	1,15	0,15
6	11,6	73		1,53	1,28	0,17
7	14,3	70		1,65	1,45	0,19

Bodenkörper: $1MnO + 5,8Al_2O_3$.

Temp. 725°. Einwage: 2,4232 g 10,64 % MnO: 0,2578 g MnO.

1	3,8	92		13,68	0,37	0,14
2	6,3	75		6,60	0,67	0,26
3	6,6	144		5,44	0,93	0,36
4	6,5	96	konstant	3,60	1,10	0,43
5	6,1	75		2,91	1,23	0,48
6	11,7	72		2,03	1,40	0,54
7	13,1	69		1,60	1,55	0,60

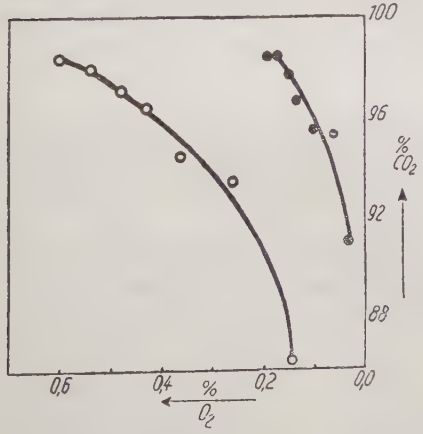

Fig. 1 Oxydativer Aufbau von MnO-Al_2O_3 Temp. 725° C
●● 1 MnO + 1 Al_2O_3
○○ 1 MnO + 5,8 Al_2O_3

Aber auch hier wurde nur ein geringer Prozentsatz des Manganoxyduls oxydiert. Es wurden insgesamt 0,6 % Sauerstoff aufgenommen; bei einem quantitativen Uebergang von MnO in Mn_3O_4 würden es 7,52 % sein. Immerhin sind vom vorhandenen MnO rund 8 % in Mn_3O_4 überführt, wofern das Oxydationsprodukt solches ist.

Bei Bodenkörpern geringeren MnO-Gehalts dürfte der oxydierbare Prozentsatz sicherlich größer sein; dafür spricht die Abhängigkeit des Effekts von der Verdünnung. Weiterhin dürfte die Oxydation in solchen Bodenkörpern bereits von noch geringeren Sauerstoffkonzentrationen bewirkt werden. Es läßt sich denken, daß die hier konstatierte Verschiebung des chemischen Potentials, die in recht hochverdünnten Systemen noch beträchtlicher sein wird, bei den Mn-Al_2O_3-Phosphoren eine Rolle spielt.

Vorstehend wurde die Annahme gemacht, daß MnO unter den Versuchsbedingungen zu Mn_3O_4 oxydiert wird. Dafür sprechen folgende Ueberlegungen: Das MnO+Al_2O_3-Oxydgemisch enthält sicherlich den $MnAl_2O_4$-Spinell, der mit überschüssigem Al_2O_3 feste Lösungen bildet. Bei der Oxydation entsteht Mn_3O_4, da es als $MnO \cdot Mn_2O_3$ dem $MnO \cdot Al_2O_3$ ähnlich ist und im tetragonal deformierten Spinelltyp kristallisiert. Es kann deshalb mit dem Spinell $MnAl_2O_4$ oder mit dem Al_2O_3 feste Lösungen geben. Danach wäre die Erniedrigung der Sauerstofftension des Mn_3O_4 phasentheoretisch erklärlich, ja geradezu notwendig.

B. Cerdioxyd und Fremdoxyde.

Der Zusatz von Al_2O_3, der im vorstehenden Falle das niedere Oxyd aktivierte, unedler machte, kann aber auch im Gegensatz dazu gerade das niedere Oxyd durch Mischkristallbildung stabilisieren, edler machen. Anders ausgedrückt heißt das, der Zusatz erhöht die Sauerstofftension des höheren Oxyds, macht es leichter reduzierbar.

In diesem Sinne wirkt ein Zusatz von Al_2O_3 zum CeO_2, das an sich durch CO bei 700° kaum reduzierbar, durch genügend große Beimischung von Al_2O_3 vollkommen in Ce_2O_3 überführt werden kann.

Im Prinzip dem Al_2O_3 ähnlich, in der Größe des Effekts aber zumeist hinter diesem zurückbleibend, wirken einige andere Oxyde, die in folgender Aufstellung der untersuchten Systeme aufgeführt sind.

CeO_2.

CeO_2+1,5Al_2O_3, CeO_2+8 ThO_2;
CeO_2+8Al_2O_3, CeO_2+¾La_2O_3;
CeO_2+16Al_2O_3, CeO_2+5La_2O_3;
CeO_2+1,5ZrO_2, CeO_2+1,5MgO;
CeO_2+7,4ZrO_2, CeO_2+5 MgO;
CeO_2+14ZrO_2;
CeO_2+1,6 TiO_2 bzw. +5TiO_2.

Mit Ausnahme des reinen Cerdioxyds und des Systems $1CeO_2+8ThO_2$, die auch bei 900° untersucht, wurden sämtliche Versuche bei 700° Grad durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabellen und Schaubildern wiedergegeben. In letzteren sind auf der Abszisse Atome Sauerstoff, auf der Ordinate Prozente CO_2 dargestellt.

Reines CeO_2:

Bei 700° wurde das blaßgelbe Cerdioxyd nur wenig vom CO reduziert. Das Reaktionsprodukt war von blauer Farbe; das in der Literatur genannte Ce_4O_7 war aber noch nicht erhalten. Ein definiertes Oxyd lag nicht vor.

Ein solches wurde ebensowenig bei 900° erhalten. Die Reduktion ging hier nur wenig weiter. Die Farbe des Abbauproduktes war ebenfalls blau; beim Ausbau des Bodenkörpers nach beendetem Versuch ging sie jedoch spontan in hellbraun über, als die Substanz mit der Luft in Berührung kam. Die Ursache der momentanen Reoxydation war sicherlich die noch 80° betragende Temperatur des Bodenkörpers. Völlig erkaltete Substanzen, wie sie bei den 700° Versuchen es waren, nahmen nur beim Erhitzen sofort Sauerstoff auf, beim Liegen an der Luft bei Zimmertemperatur erst im Laufe der Zeit.

Den Verlauf der Reduktion in seinen Einzelheiten geben Tabelle und Schaubild wieder.

Bodenkörper: CeO_2.

Temp. 700°. Einwage 1,2926 g. Sauerstoffgehalt 18,59 %.

Nr.	Aufgegebene Menge CO ccm	Einwirkungsdauer in Std.	Druck im Reaktionsrohr	Analyse des Endgases % CO_2	Entzogene Menge O_2 mg	Restsauerstoff %
1	12,4	91		23.61	2,09	18,46
2	4,6	87		12,45	0,41	18,44
3	6,5	54		8.00	0,37	18,41
4	7,9	88	konstant	5,42	0,31	18,39
5	9,4	71		4,84	0,32	18,37
6	13,2	46		4,11	0,39	18,34
7	14,9	46		3,01	0,32	18,32

Temp. 900° Einwage: 0,5333 g CeO_2 Sauerstoffgehalt 18,59 %

1	4,9	54		45,17	1,58	18,34
2	5,0	61	konstant	28,51	1,02	18,19
3	10,7	48		17,84	1,36	17,98
4	10,9	71		13,88	1,08	17,81

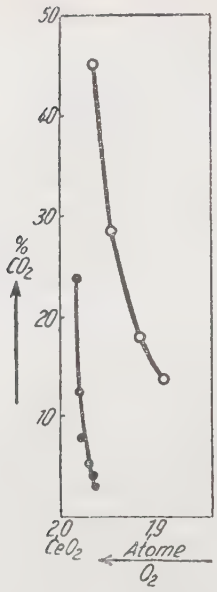

Fig. 2. Reduktiver Abbau von CeO_2
● ● bei 700° C
○ ○ bei 900° C

Berechnet man aus der entzogenen Menge Sauerstoff unter der Voraussetzung, daß diese lediglich von einem Uebergange des CeO_2 in Ce_2O_3 herrührt, also kein zwischen diesen stehendes Oxyd entsteht, die gebildete Menge Ceroxyd, so sind bei 700° 90,6 mg = 7 % der Einwage, bei 900° 108,4 mg = 20,3 % zu Ce_2O_3 reduziert. Die in dieser Weise errechneten Werte, die auch bei allen folgenden Versuchen angegeben werden, bieten eine gute Vergleichsmöglichkeit.

CeO_2+Al_2O_3.

Wie beträchtlich eine Beimischung von Al_2O_3, von dem 1½, 8 und 16 Mole pro Mol CeO_2 zugesetzt wurden, die Sauerstofftension des CeO_2 beeinflußt, zeigen recht deutlich die den Reduktionsverlauf wiedergebenden Kurven. Anfangs wurde das aufgegebene CO nahezu quantitativ oxydiert; die ersten Analysen ergaben 100% CO_2. Späterhin fielen die Werte schnell zu niedrigen CO_2-konzentrationen ab. Die Versuchsdaten finden sich in Tabelle 3 der Z. anorg. u. allg. Chem. 211 (1933), S. 75.

Auffallend ist der Einfluß, den die Verdünnung ausübt. Die Menge des reduzierten Cerdioxyds stieg mit dieser von 41,6 auf 58,7 bzw. 94 %. In letzterem Falle wurde also fast alles CeO_2 zum Sesquioxyd reduziert.

Fig. 3 Reduktiver Abbau von CeO_2-Al_2O_3. Temp. 700° C

● ● ● Ce rein

○ ○ / × × } 1 CeO_2 + 1,5 Al_2O_3

❦ ❦ / ▲ ▲ } 1 CeO_2 + 8 Al_2O_3

>O< >O< 1 CeO_2 + 16 Al_2O_3

Nach beendetem Versuch war die Farbe der Substanzen blaugrau, während sie vorher blaßgelb von verschiedener Intensität war. Letztere kehrte beim Erhitzen im Sauerstoffstrom zurück. Es konnte gezeigt werden, daß das Ceroxyd quantitativ reoxydiert wurde.

Zu diesem Zwecke wurde das den Bodenkörper enthaltende Schiffchen sorgfältig dem Reaktionsrohr entnommen, als der Versuch zu Ende geführt war. Darauf erfolgte die Aufoxydation im selben Schiffchen unter den gleichen Bedingungen, unter denen die Substanz vor dem Einbau bis zur Gewichtskonstanz geglüht wurde. Endlich wurde im gleichen Wägegläschen gewogen. Die erhaltenen Daten sind folgende:

Bodenkörper $1CeO_2+8Al_2O_3$.

Einwage:	1,8788 g.
Entzogene Menge O_2:	0.0086 g
Gewicht n. d. Reduktion:	1,8702 g.
Nach der Oxydation wog die Substanz:	1,8790 g.

Erster und letzter Wert stimmen gut überein. Gleichzeitig ist dadurch die Richtigkeit der durch Abbau mit Kohlenoxyd erhaltenen Resultate erwiesen.

CeO_2+ZrO_2.

Dem Aluminiumoxyd ähnlich wirkte ein Zusatz von Zirkondioxyd. Dieses wird selbst bei 700° von Kohlenoxyd nur wenig reduziert, wie aus der Tabelle zu ersehen.

Bodenkörper: ZrO_2.

Temp. 700° Einwage: 0,7020 g. ZrO_2; 25,97 % O_2.

Nr.	Aufgegebene Menge CO ccm	Einwirkungsdauer in Std.	Druck im Reaktionsrohr mm Hg	Analyse des Endgases % CO_2	Entzogene Menge O_2 mg	Restsauerstoff %
1	9,9	64	konstant	2,56	0,18	25,95
2	10,5	62		1,15	0,09	25,94
Einwage: 1,0031 g. ZrO_2.						
1	5,4	53		7,68	0,30	25,95
2	6,4	70	konstant	2,64	0,12	25,93
3	18,7	90	219,1 | 213,5	2,74	0,37	25,90

Die Druckabnahme unter 3 im zweiten Versuch deutet auf Kohlenstoffabscheidung. Ob der nach der entstandenen CO_2-Menge berechnete Sauerstoff nur aus dem Zirkondioxyd stammt oder aus einem CO-Zerfall, ist für die weitere Untersuchung belanglos. Denn erstens ist die Sauerstofftension des Zirkondioxyds nach obigen Ergebnissen sehr gering; zweitens wurden bei den Versuchen mit Cer-Zirkondioxyd als Bodenkörper diese stets eher abgebrochen, als die angeführten, niedrigen CO_2-konzentrationen erreicht waren. So konnte die Reduzierbarkeit des Zirkondioxyds mit Recht vernachlässigt werden.

Untersucht wurden Bodenkörper folgenden molaren Mischungsverhältnisses:

$$1CeO_2+1{,}5ZrO_2, \quad 1\ CeO_2+7{,}4ZrO_2, \quad 1\ CeO_2+14ZrO_2.$$

In allen Fällen wurde die Sauerstofftension des Cerdioxyd stark erhöht. Bei den ersten Gasaufgaben wurde das Kohlenoxyd quantitativ oxydiert. Zum Schluß fallen die CO_2-konzentrationen sehr schnell ab. Die den Verlauf wiedergebenden Kurven gleichen denen, die bei einem Zusatz von Al_2O_3 gewonnen wurden.

Auffallend ist hier die mangelnde Uebereinstimmung der am gleichen Bodenkörper gefundenen Resultate. Zu erklären ist diese Verschiebung nur aus der Vorgeschichte der Oxydgemische. Einige

von ihnen wurden nach Beendigung des Versuchs wieder zur Gewichtskonstanz aufoxydiert und nochmals eingebaut. Nunmehr wurde eine größere Menge CO in CO_2 überführt; die Kurven waren etwas nach rechts verschoben. Die Ursache ist anscheinend das langdauernde Glühen bei 700°, wodurch eine innigere Mischung und Durchdringung der Oxyde erfolgte. Der Effekt ist dann bei den direkt untersuchten Bodenkörpern geringer, weil noch stärkere Nesterbildung vorliegt. Bei dem Bodenkörper 1 CeO_2+14ZrO_2 konnte ein Einfluß der Glühdauer nicht festgestellt werden. Das überrascht nicht, da hier von vornherein eine bessere Verteilung des CeO_2 im ZrO_2 gewährleistet scheint.

Die Rechtsverschiebung der Kurven mit zunehmender Verdünnung weist auf eine Abhängigkeit der Sauerstofftensionserhöhung von der Menge des zugesetzten Zirkondioxyds hin. Der Bodenkörper 1 CeO_2+14 CrO_2 macht jedoch eine Ausnahme; die entsprechende Kurve liegt nicht am weitesten rechts. Die Ursache kann darin zu suchen sein, daß dieser Bodenkörper in anderer Weise hergestellt wurde. Aus einer Cer-Zirkonnitratlösung wurden die Hydroxyde mit Ammoniak gefällt und in Oxyde überführt. Wahrscheinlich differieren die in verschiedener Weise hergestellten Bodnkörper hinsichtlich der Verteilung und sind deswegen nicht direkt vergleichbar. Auf eine andere Möglichkeit, in der diese Abweichung begründet sein könnte, wird bei der Besprechung der Versuchsergebnisse eingegangen.

Um nachzuprüfen, ob die aus den Abbauergebnissen berechneten Sauerstoffabgaben richtig seien, wurde die reduzierte Substanz im Sauerstoffstrom zur Gewichtskonstanz reoxydiert. Nachstehende Werte zeigen, daß tatsächlich eine der berechneten gleiche Menge Sauerstoff wieder aufgenommen wurde.

	1 CeO_2 + 1,5 ZrO_2	1 CeO_2 + 7,4 ZrO_2	1 CeO_2 + 14 ZrO_2.
Gewicht v. d. Einbau:	1,0444 g	2,2649 g	3,0398 g
Entzogener O_2:	0,0084 g	0,0096 g	0,0093 g
Gewicht n. d. Reoxydation:	1,0428 g	2,2635 g	3,0392 g
Differenz;	0,0016 g	0,0014 g	0,0006 g

Eine so geringe Differenz, wie sie vorstehend angegeben, läßt sich aus Substanzverlust erklären, der infolge der staubfeinen Beschaffenheit der Bodenkörper bei der Gasaufgabe und -abnahme schwerlich ganz vermieden wurde.

Betreffs Einzelheiten des Reduktionsverlaufs sei auf die Tabelle 4 in der Z. anorg. u. allg. Chem. 211 (1933) S. 77 u. 78 und das Schaubild verwiesen.

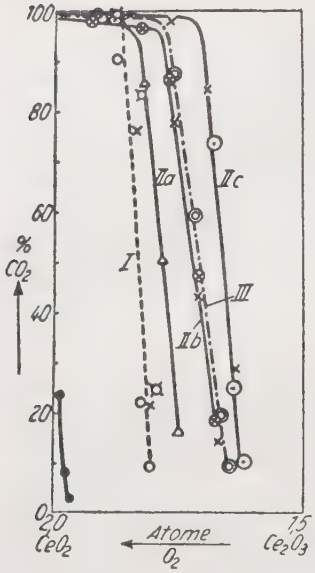

Fig. 4 Reduktiver Abbau von CeO_2+ZrO_2
Temp. 700° C
I = 1 CeO_2 + 1,5 ZrO_2
II a, b, c = 1 CeO_2 + 7,4 ZrO_2
III = 1 CeO_2 + 14 ZrO_2
● ● = Ce rein
Bodenkörper IIc und III sind homogenisiert
Die verschiedenen Zeichen bei denselben Kurven geben verschiedene Versuche wieder.

Gegenüber der recht starken Sauerstofftensionserhöhung, die eine Beimischung von Al_2O_3 bzw. ZrO_2 hervorrief, ist diese bei einem Zusatz der folgenden Oxyde nur gering.

1 CeO_2+8 ThO_2.

Das Thordioxyd, das in dem molaren Verhältnis 1 : 8 dem Cerdioxyd beigemischt wurde, bedingte nur eine geringe Rechtsverschiebung der Abbaukurve. Der Sauerstoffdruck des Cerdioxyds wurde nur wenig erhöht. Es wurden jetzt bei 700° 35,7 % und bei 900° 41,5% CeO_2 zu Ce_2O_3 reduziert. Die ursprüngliche, blaßgelbe Farbe des Bodenkörpers war nach beendetem Versuch olivgrün; beim Erhitzen im Sauerstoff kehrte erstere zurück; es erfolgte Reoxydation. Einzelheiten geben Tabelle und Schaubild wieder.

Bodenkörper: 1 CeO_2 + 8 ThO_2.

Temp. 700° Einwage: 1,5816 g. 7,50 % CeO_2:0,1186 g CeO_2

Nr.	Aufgegebene Menge CO ccm	Einwirkungsdauer in Std.	Druck im Reaktionsrohr	Analyse des Endgases % CO_2	Entzogene Menge O_2 mg	Restsauerstoff %
1	6,7	48		30,43	1,46	17,59
2	10,4	47	konstant	2,98	0,22	17,43
3	15,4	48		2,62	0,29	17,22

Temp. 900°		Einwage: 1,5693 g.		7,50 % CeO_2:0,1177 g CeO_2.		
1	6,5	53		32,48	1,51	17,53
2	6,5	61	konstant	9,88	0,46	17,21
3	9,4	48		4,46	0,30	16,99

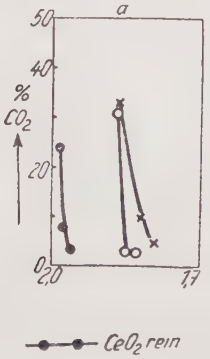

Fig. 5a Reduktiver Abbau
$CeO_2 + 8\ ThO_2$
○ ○ ○ Temp. 700° C
× × × Temp. 900° C

CeO_2+TiO_2.

Einen dem Thoriumoxyd ähnlichen Einfluß übte das Titandioxyd aus. Untersucht wurden Oxydgemische des molaren Verhältnisses $1\ CeO_2$+1,6 TiO_2 und $1\ CeO_2$+5 TiO_2.

Reines Titandioxyd wird bei 700° durch Kohlenoxyd nur wenig reduziert, wie folgende Daten zeigen:

Temp. 700° Einwage: 1,9412 g. TiO_2. 40,05 % O_2.

Nr.	Aufgegebene Menge CO ccm	Einwirkungsdauer in Std.	Druck im Reaktionsrohr	Analyse des Endgases % CO_2	Entzogene Menge O_2 mg	Restsauerstoff %
1	8,0	115		13,21	0,76	40,02
2	9,2	95	konstant	5,00	0,33	40,00

Darum ist die abgegebene Sauerstoffmenge nur auf das im Bodenkörper vorhandene Cerdioxyd berechnet. Die in der Tabelle und dem Schaubild angeführten Werte zeigen also einen höheren Prozentgehalt an Ce_2O_3 an, als tatsächlich vorliegt. Der Fehler ist aber unbedeutend, wie aus dem weiter unten angegebenen, korrigierten Werten hervorgeht. Die Sauerstofftensionserhöhung, auf deren Feststellung es bei diesen Versuchen lediglich ankam, erhellt ganz klar aus einem Vergleich der betreffenden Kurven.

Ebenfalls zeigen sie eine Abhängigkeit des Sauerstoffdrucks des Bodenkörpers von der Verdünnung. Daß diese wirklich vorhanden und nicht etwa, da das Titandioxyd immerhin eine meßbare Menge Sauerstoff abgibt, durch den höheren Prozentgehalt des verdünnteren Bodenkörpers an TiO_2 vorgetäuscht wird, ergibt sich aus Folgendem:

Berechnet man aus den für das reine Titandioxyd gefundenen Daten die Menge Sauerstoff, die jeweils von dem im Bodenkörper vorhandenen TiO_2 abgegeben werden kann, und subtrahiert sie von der Gesamtmenge entzogenen Sauerstoffs, so zeigt die Differenz O_2-mengen an, die lediglich dem CeO_2 entstammen. Die entsprechende Umrechnung ergibt, daß im Bodenkörper $1\,CeO_2+1{,}6\,TiO_2$ 13,1 % CeO_2, im Bodenkörper $1\,CeO_2+5\,TiO_2$ 26,3 % CeO_2 zu Ce_2O_3 reduziert sind. Diese dem wahren Ce_2O_3-Gehalt des abgebauten Oxydgemisches entsprechenden Werte differieren noch so stark, daß zweifelsohne eine Abhängigkeit des Einflusses von der Verdünnung vorliegt.

Bezieht man, wie das in den Tabellen und Schaubild geschehen, den entzogenen Sauerstoff insgesamt auf das Cerdioxyd, so erhält man für den verdünnten Bodenkörper 14 %, für den anderen 29,2 % reduziertes CeO_2; die diesem Werte zukommende Abbaukurve liegt etwa 2 Teilstriche zu weit nach rechts.

Bodenkörper: $1\,CeO_2+1{,}6\,TiO_2$.

Temp. 700° Einwage: 1,65 g 56,3 % CeO_2 : 0,929 g CeO_2'

Nr.	Aufgegebene Menge CO ccm	Einwirkungsdauer in Std.	Druck im Reaktionsrohr	Analyse des Endgases % CO_2	Entzogene Menge O_2 mg	Restsauerstoff %
1	6,8	68		89,66	4,36	18,17
2	8,0	50	konstant	19,47	1,11	18,10
3	7,0	66		11,68	0,58	18,06

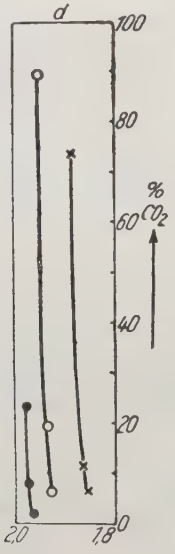

Fig. 5 d. CeO_2-TiO_2 bei 700° C
○○ $1\,CeO+1{,}6TiO_2$
×× $1\,CeO_2+5\,TiO_2$

Bodenkörper: $1\,CeO_2+5\,TiO_2$.

700°		Einwage: 1,15 g		28,9 % CeO_2:0,3328 g CeO_2.		
1	6,6	67		73,36	3,46	17,73
2	8,6	49	konstant	11,35	0,70	17,56
3	7,3	65		6,86	0,36	17,47

$CeO_2+La_2O_3$.

Durch einen Zusatz von Lanthanoxyd könnte man eine beträchtliche Aenderung des chemischen Potentials des Cerdioxyds erwarten, da die Gitterkonstanten von La_2O_3 und Ce_2O_3 überaus ähnlich sind und die Möglichkeit der Mischkristallbildung gegeben ist. In Wirklichkeit bleibt der Effekt, der durch La_2O_3 hervorgerufen wird, hinter dem durch Thordioxyd bzw. Titandioxyd verursachten sogar zurück. Untersucht wurden Systeme von der Zusammensetzung $1\,CeO_2+{}^3/_4La_2O_3$ und $1\,CeO_2+5\,La_2O_3$. In ersterem wurden 14,3 %, im zweiten 17,7 % Cerdioxyd zum Sesquioxyd reduziert. Dabei war die ursprüngliche Farbe von rosa in graublau übergegangen.

Verglichen mit dem reinen Cerdioxyd ist der Einfluß des Lanthanoxyds gering. Die Kurven sind nur wenig nach rechts verschoben. Es scheint eine kleine Abhängigkeit des Effekts von der Verdünnung vorzuliegen.

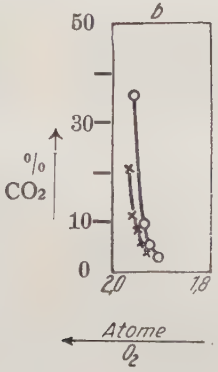

Fig. 5b. CeO_2—La_2O_3 . 700°C
$\times\times$ 1 CeO_2+0,75La_2O_3
○○ 1 CeO_2+5 La_2O_3

Bodenkörper: $1\,CeO_2+{}^3/_4\,La_2O_3$.

Temp. 700° Einwage: 1,0586 g 41,33 % CeO_2: 0,4375 g CeO_2.

Nr.	Aufgegebene Menge CO	Einwirkungsdauer in	Druck im Reaktionsrohr Anf.	Ende	Analyse des Endgases	Entzogene Menge	Restsauerstoff
	ccm	Std.	mm Hg		% CO_2	O_2 mg	%
1	9,3	68	100,1	93,1	20,85	1,39	18,33
2	7,5	72	90,5	86,4	10,91	0,58	18,23
3	6,4	63	79,0	74,7	8,26	0,38	18,15
4	8,0	96	101,6	96,3	5,57	0,32	18,09
5	7,4	65	87,9	83,5	4,57	0,24	18,04

Bodenkörper: $1\,CeO_2 + 5\,La_2O_3$.
Temp. 700° Einwage: 1,5720 g 9,86 % CeO_2: 0,1550 g CeO_2.

Nr.	Aufgegebene Menge CO ccm	Einwirkungsdauer in Std.	Druck im Reaktionsrohr		Analyse des Endgases % CO_2	Entzogene Menge O_2 mg	Restsauerstoff %
1	2,7	63	29,7	27,6	35,17	0,68	18,24
2	3,5	48	48,8	47,9	9,59	0,24	18,10
3	4,9	43	62,7	61,5	5,17	0,18	18,01
4	7,9	48	99,8	97,4	3,27	0,18	17,92

Die Druckabnahme im Reaktionsrohr erklärt sich nur zum Teil aus Temperaturschwankungen.

CeO_2+MgO.

Die Magnesiumoxyd-Cerdioxyd-Bodenkörper, die auf ein Mol CeO_2 1,5 bzw. 5 Mol MgO. enthielten, zeigten eine der vorstehenden ähnliche Erhöhung der Sauerstofftension, die hier aber unabhängig von der Verdünnung ist. Es wurden 14,3 % bzw. 14,6 % CeO_2 zu Ce_2O_3 reduziert, also doppelt soviel wie ohne Zusatz von MgO. Einzelheiten sind aus der Zeichnung und Tabelle zu ersehen.

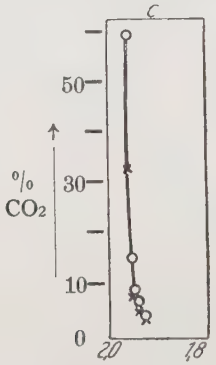

Fig. 5 c. CeO_2-MgO bei 700° C
○○ CeO_2+1,5 MgO
×× CeO_2+5 MgO

Bodenkörper: $1\,CeO_2 + 1{,}5\,MgO$.
Tem. 700° Einwage: 1,3950 g 75,10 % CeO_2:1,0476 g CeO_2.

Nr.	Aufgegebene Menge CO ccm	Einwirkungsdauer in Std.	Druck im Reaktionsrohr	Analyse des Endgases % CO_2	Entzogene Menge O_2 mg	Restsauerstoff %
1	9,2	67		60,43	3,97	18,28
2	8,8	71		15,62	0,98	18,21
3	8,0	65	konstant	9,93	0,57	18,16
4	8,0	94		7,11	0,40	18,12
5	7,8	63		6,04	0,34	18,10
6	23,2	96		4,37	0,72	18,04
Temp. 700°		Einwage: 0,8730 g		47,7 %	CeO_2:0,4164 g	CeO_2.
1	7,9	102		33,39	1,88	18,23
2	6,8	65	konstant	7,70	0,37	18,14
3	9,0	49		4,65	0,30	18,09
4	11,1	50		3,44	0,27	18,03

C.

$TiO_2+Al_2O_3$.

Ein Beispiel dafür, daß die Sauerstofftension eines Stoffes durch Zusatz eines Oxyds nicht beeinflußt wird, lieferte das Oxydgemisch $TiO_2+Al_2O_3$. Der Differenz in den Gitterkonstanten nach sollte Mischkristallbildung möglich sein; trotzdem erfolgt eine solche nicht unter den Bedingungen, die dem Versuche zugrunde lagen. Die Temperatur betrug 1000°; wie Tabelle und Schaubild zeigen, bedingt das Al_2O_3, das mit dem Titandioxyd im Verhältnis 1 : 5 bzw. 1 : 6,5 vermischt wurde, keine leichtere Reduzierbarkeit des TiO_2. Die Werte für den Abbau des reinen Titandioxyds sind der Arbeit von R. Schenck, H. Franz und A. Laymann über Gleichgewichtsuntersuchungen beim Eisen[7]) entnommen und hier nur durch die Kurve in der Zeichnung wiedergegeben. Betreffs Einzelheiten siehe diese und Tabellen.

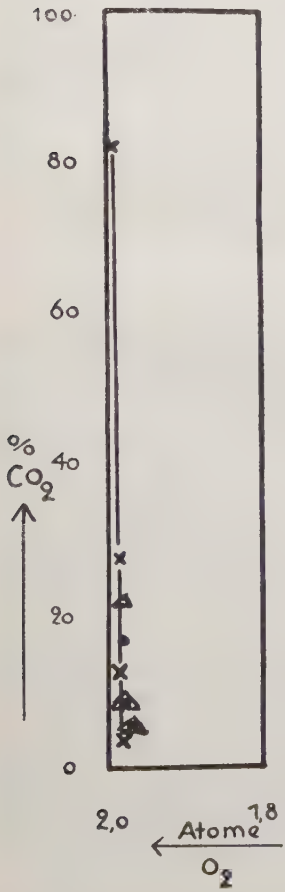

Fig. 6 Reduktiver Abbau von $TiO_2+Al_2O_3$
×× TiO_2 ●● $TiO_2+5Al_2O_3$
▼▼ $TiO_2+6{,}5\ Al_2O_3$

[7]) Z. anorg. u. allg. Chem. 206 (1932), 129.

Bodenkörper: 1 TiO_2 + 5 Al_2O_3.

Temp. 1000° Einwage: 1,5616 g. 13,04 % TiO_2: 0,2036 g TiO_2.

Nr.	Aufgegebene Menge CO ccm	Einwirkungsdauer in Std.	Druck im Reaktionsrohr	Analyse des Endgases % CO_2	Entzogene Menge O_2 mg	Restsauerstoff %
1	5,4	54		7,50	0,29	39,97
2	6,7	96	konstant	4,32	0,21	39,91
Einwage: 1,5600 g. 13,04 % = 0,2033 g TiO_2.						
1	3,6	50		17,26	0 44	39,94
2	6,4	75	konstant	8,11	0,37	39,82
3	9,2	95		5,69	0,37	39,72

Bodenkörper: 1 TiO_2 + 6,5 Al_2O_3.

Temp. 1000°	Einwage: 1,6666 g.		10,75 % = 0,1792 g TiO_2.		
1	2,9	50		21,06	0,44	39,80
2	5,9	76	konstant	8,21	0,35	39,79
3	8,3	96		5,42	0,32	39,68

Bemerkung: Titandioxyd enthält 40,05 % O_2. Die angegebenen Prozente Restsauerstoff beziehen sich lediglich auf das Titanoxyd.

Deutung der Versuchsergebnisse.

A. Das System MnO — Al_2O_3.

In diesen Bodenkörpern liegt sicherlich der Spinell $MnO \cdot Al_2O_3$ vor. Die Farbe ist schwach rosa, wie die des zweiwertigen Mangans in seinen Verbindungen. Das in seinem verdünnteren System (1 MnO + 5,8 Al_2O_3) im Ueberschuß vorhandene Al_2O_3 dürfte mit dem Spinell Mischkristalle bilden ähnlich wie $MgAl_2O_4$ mit Al_2O_3. Da sowohl der Spinell (Bodenkörper 1 MnO + 1 Al_2O_3) wie der Mischkristall sich leichter oxydieren lassen als das reine MnO, muß ein Produkt entstehen, das einen geringeren Sauerstoffdruck hat als das reine Mn_3O_4 oder Mn_2O_3.

Welcher Art ist jenes nun?

Zieht man die Phasenregel zur Beantwortung der Frage zu Rate, so ergibt sich folgendes:

Das System baut sich aus 3 Komponenten auf. Da der Versuch isotherm durchgeführt wurde und der Druck konstant war, — es wurde nur Sauerstoff zwischen Boden- und Gasphase aus-

getauscht, — erhält man für diesen Fall aus P+F=K+2 nach entsprechender Substraktion P+F'=4. Wie der Versuch zeigte, änderte sich das CO_2/CO-verhältnis fortlaufend. Das ist möglich, wenn zwei Bodenphasen vorliegen, die ihre Zusammensetzung analog der Verschiebung des CO_2/CO-verhältnisses in der Gasphase ändern. Die eine Phase könnte der Spinell $MnAl_2O_4$ bzw. der Mischkristall aus diesem und Al_2O_3 sein. Die andere Phase enthält wohl Mn_3O_4, das ebenfalls spinellartig ist, wie schon früher erwähnt wurde. Die Bildung von Mn_2O_3 ist weniger wahrscheinlich, da es unter einer Kohlendioxydatmosphäre bereits bei ca. 500° in Mn_3O_4 übergeht[8]). Durch den Zusatz von Al_2O_3 könnte das Mn_2O_3 jedoch stabilisiert werden; wenigstens ist das denkbar. Nun besteht die Möglichkeit, daß, Mn_3O_4 = $MnO \cdot Mn_2O_3$ mit dem Spinell $MnAl_2O_4$ oder mit Al_2O_3 Lösungen bildet. Aber auch Mn_2O_3 könnte mit Al_2O_3 eine feste Lösung geben, wenngleich ersteres kubisch kristallisiert; denn es ist bekannt, daß dem Al_2O_3 isomorphe Fe_2O_3 geringe Mengen Mn_2O_3 zu lösen vermag[9]). Um solche handelt es sich auch hier. Ob nun eine feste Lösung von Mn_3O_4 oder von Mn_2O_3 im Bodenkörper als Phase vorliegt, läßt sich nicht entscheiden. In jedem Falle sind die Bodenphasen variabel in ihrer Zusammensetzung, deren Aenderung eine solche des CO_2/CO-verhältnisses in der Gasphase zufolge hat.

Erwähnt werden muß noch, daß die feine Verteilung des MnO auch zu seiner leichteren Oxydierbarkeit beiträgt.

B. Die Sauerstofftension des Cerdioxyds in den untersuchten Systemen ist bedingt, einmal durch die infolge des Zusatzes erzielte Feinverteilung und zweitens durch Mischkristallbildung. Bei der folgenden Besprechung sollen die Systeme, die eine geringe Tensionserhöhung zeigten, zunächst und zusammen diskutiert werden.

Die Reduktionsprodukte des reinen Cerdioxyds wie Ce_4O_7 und solche höheren Sauerstoffgehalts kann man als salzartige Verbindungen zwischen CeO_2 und Ce_2O_3 auffassen. Solche werden jedenfalls in den Oxydgemischen La_2O_3—CeO_2 und Pr_2O_3—CeO_2 angenommen. Zu ihrer Bildung ist das Cerdioxyd durch seinen verhältnismäßig saueren Charakter genannten Sesquioxyden gegenüber befähigt. Für die Existenz von „Salzen" spricht weiterhin die intensive Färbung der Oxydgemische; Pr_2O_3—CeO_2 ist tiefbraun, Ce_2O_3—CeO_2 kräftig blau; die Komponenten sind nur schwach

[8]) R. J. Meyer u. Rötgers Z. anorg. u. allg. Chem. 57, (1908), 104.
[9]) Wretblad Z. anorg. u. allg. Chem. 189, (1930), 329.

(CeO_2 blaßgelb) oder garnicht gefärbt. Das in den oben beschriebenen Versuchen reduzierte Ceroxyd wird also auch eine salzartige Verbindung sein; seine Farbe ist tiefblau. Da nach der entzogenen Sauerstoffmenge nur einige Prozente CeO_2 zu Ce_2O_3 reduziert sind, scheint sich nur eine beschränkte Menge des „Salzes" bilden zu können.

Würde man nun ein dem Cerdioxyd ähnliches Oxyd zusetzen, so könnte dieses zum Teil die Rolle des CeO_2 übernehmen und somit mehr CeO_2 reduziert werden. Da sowohl Thordioxyd wie Titandioxyd Aehnlichkeit mit dem CeO_2 haben, — hat man doch anfangs das Cer in die 4. Vertikale des Periodischen Systems eingereiht auf Grund der großen Aehnlichkeit vieler seiner Verbindungen mit denen der Elemente dieser Gruppe, — so dürfte die Ursache der Sauerstofftensionserhöhung durch Zusatz von ThO_2 bzw. TiO_2 darin zu suchen sein, daß auch diese mit Ce_2O_3 salzartige Verbindungen eingehen können. Damit im Einklang steht die Farbvertiefung von blaßgelb nach olivgrün beim $ThO_2 + CeO_2$ und nach graublau beim $TiO_2 + CeO_2$, wie sie sich bei der Reduktion zeigte.

Bei den $CeO_2 + La_2O_3$-Bodenkörpern beruht die geringe Erhöhung der Sauerstofftension vielleicht nur auf der feineren Verteilung. Die große Aehnlichkeit des Ce_2O_3 mit dem La_2O_3 in den Gitterkonstanten ließe, wie schon früher bemerkt, einen größeren Effekt erwarten. Es wäre aber auch denkbar, daß das La_2O_3, das bekanntlich das am stärksten basische Oxyd der seltenen Erden ist, mit dem Cerdioxyd eine recht stabile Verbindung gäbe und deshalb die vermutete Wirkung ausbleibt. Soweit eine solche vorliegt, kann sie außer in der Feinverteilung immerhin noch in der Mischkristallbildung Ce_2O_3—La_2O_3 begründet sein.

Das System $CeO_2 + MgO$ zeigt keine Abhängigkeit des Sauerstoffdrucks von der Verdünnung. Seine Erhöhung kann also nicht lediglich auf Verteilung beruhen. Es muß ein Mischkristall MgO—Ce_2O_3 (etwa ein Spinell) vorliegen.

Es bleiben noch die Ergebnisse, die bei den $CeO_2 + Al_2O_3$ und $CeO_2 + ZrO_2$ — Bodenkörpern erhalten wurden, zu besprechen. Das beiden Gemeinsame sei vorweggenommen.

Die ersten Analysen des aufgegebenen Gases, die nach Einstellung des Gleichgewichtes gemacht wurden, ergaben in allen Fällen 100% oder annähernd 100% CO_2. Die den Abbau veranschaulichenden Kurven verlaufen anfangs horizontal. Es ist aber zweifel-

haft, ob sie es wirklich sind; einmal kann eine so schwache Neigung vorhanden sein, daß die Zeichnung sie nicht wiedergibt; andererseits kann der Sauerstoffdruck höher sein, als nach den erhaltenen Werten anzunehmen. Denn es können sich immer nur 100 % CO_2 bilden und in der Analyse gefunden werden, sobald eben die Sauerstofftension noch nicht so groß, daß sie direkt meßbar (dann dürfte die Analyse nicht ganz 100 % ergeben), aber doch schon größer, als zur Oxydation der vorgegebenen Menge CO erforderlich. Darum soll in folgendem die Horizontale unberücksichtigt bleiben.

CeO_2+Al_2O_3.

Das Al_2O_3 bildet sicherlich mit dem Ce_2O_3 Mischkristalle. In den Geochemischen Verteilungsgesetzen VII (1926) von V. M. Goldschmidt sind die Gitterkonstanten von $LaAlO_3$ angegeben. Wie schon wiederholt erwähnt, stimmen Ce_2O_3 und La_2O_3 in diesen weitgehend überein; die Daten sind:

La_2O_3: $a = 3{,}93$, $c = 6{,}12$. Ce_2O_3: $a = 3{,}88$, $c = 6{,}06$.

Danach darf man wohl auch ein $CeAlO_3$ annehmen. Um alles Cerdioxyd in Ce_2O_3 bzw. den Mischkristall zu überführen, bedarf es eines beträchtlichen Ueberschusses an Al_2O_3.

CeO_2 + ZrO_2.

Für die Cer-Zirkondioxyd-Bodenkörper könnte eine ähnliche Erklärung versucht werden wie beim Thor- bzw. Titandioxyd, zwischen denen es seiner Basizität nach steht. Der Effekt ist hier jedoch beträchtlich größer als bei jenen und beruht wohl auf Mischkristallbildung zwischen Ce_2O_3 und ZrO_2 oder Ce_4O_7 und ZrO_2. Letztere Annahme legt die Tatsache nahe, daß der absteigende Teil aller Kurven nahe der Ce_4O_7-Vertikalen (1,75 Atome Sauerstoff) verläuft. Da Ce_2O_3 trigonal, ZrO_2 tetragonal oder kubisch kristallisiert, wäre ein Mischkristall Ce_2O_3°ZrO_2 unverständlich.

Die Gitterkonstanten sind:

trigonal	tetrag. deform. C 1 Typ	kubisch C 1 Typ
Ce_2O_3: $a = 3{,}88$, $c = 6{,}06$	ZrO_2: $a = 4{,}95$, $c = 5{,}16$	$a = 5{,}08$
	(CeO_2 kubisch $a = 5{,}40$)	

In diesem Zusammenhange sei erwähnt, daß Zirkon- und Cerdioxyd partiell ineinander löslich sind, Mischkristalle bilden. Das geht aus folgender Tatsache hervor:

Es wurde versucht, den Cerdioxydgehalt des $CeO_2 + ZrO_2$-Bodenkörpers mittels HJ zu bestimmen. Es konnten aber nur 40—45% des vorhandenen Cerdioxyds wiedergefunden werden. Die Werte schwankten je nach der Versuchsdauer. Dieser Befund ähnelt der von R. J. Meyer und Anschütz gemachten Feststellung, daß Thordioxyd etwa 7% Cerdioxyd zu lösen vermag, die sich auch der Bestimmung mittels HJ. entziehen[10]).

Ob die Mischkristallbildung $CeO_2 \cdot ZrO_2$ die Ursache dafür ist, daß die Reduzierbarkeit des Cerdioxyds selbst in den verdünnten Systemen nicht über eine bestimmte Grenze hinausgeht, die Kurven nicht weiter nach rechts verschoben werden, ist denkbar. Es ist hier die Beständigkeit des Mischkristalls $CeO_2 \cdot ZrO_2$ ausschlaggebend. Ist sie größer als die des durch Reduktion entstehenden $Ce_2O_3 \cdot ZrO_2$ bzw. $Ce_4O_7 \cdot ZrO_2$, oder dieser annähernd gleich, so kann natürlich nur eine beschränkte Menge des Cerdioxyds in Ce_2O_3 überführt werden. Vielleicht ist der überraschende Verlauf, der beim verdünntesten Bodenkörper (1 : 14) erhaltenen Abbaukurve gerade durch die Festigkeit des $CeO_2 \cdot ZrO_2$—Mischkristalls bedingt, der dann durch den Ueberschuß an Zirkondioxyd besonders stabilisiert würde. Daß Zirkondioxyd und Cerdioxyd Mischkristalle bilden, steht wohl außer Zweifel, und da sich gerade und nur hier die Abweichungen ergeben, werden sie auch darin begründet sein.

Zum Schluß sei noch auf die Aehnlichkeit der Cerdioxyd enthaltenden Systeme mit dem Hopkalit hingewiesen, der 60% MnO_2 und 40% CuO oder 50% MnO_2, 30% CuO, 15% Co_2O_3, 5% Ag_2O enthält und schon bei Zimmertemperatur Kohlenoxyd quantitativ oxydiert. Da die im Hopkalit enthaltenen Oxyde schon an sich eine höhere Sauerstofftension haben als das Cerdioxyd, so ist es nicht verwunderlich, daß ihr Gemisch schon bei gewöhnlicher Temperatur kräftig oxydierend wirkt. Ein Zusatz von Al_2O_3 zum CeO_2 bewirkt eine Herabsetzung der Temperatur, bei der Reduktion des Cerdioxyds zum Sesquioxyd möglich ist, um etwa 550°. Reines Cerdioxyd wird erst bei 1250° zum Ce_2O_3 reduziert[11]). Das mit einer genügenden Menge Al_2O_3 versetzte schon bei 700°. Zieht man also die Herabsetzung der Reduktionstemperaturen in Betracht, so steht wenigstens bei dem System CeO_2—Al_2O_3 der Effekt nicht hinter dem zurück, den der Hopkalit zeigt.

---

[10]) Ber. 40 (1907), 2639.
[11]) Friedrich u. Sittig, Z. anorg. u. allg. Chem. 143, (1925) 316.

Zusammenfassung.

Es wurde gezeigt, daß ein Oxyd durch Zusatz anderer unedler oder edler gemacht werden kann. Die Ursache dieser Aenderung der Sauerstofftension ist außer in der feineren Verteilung in der Bildung von Mischkristallen zu suchen und kann phasentheoretisch erklärt werden.

Manganoxydul wird durch Zusatz von Aluminiumoxyd leichter oxydierbar.

Cerdioxyd wird leichter reduziert, wenn ihm Thorium-, Titan-, Lanthan-, Magnesium-, Aluminium- oder Zirkonoxyd zugesetzt wird; die beiden letzteren üben einen recht starken Einfluß aus.

Die Sauerstofftension des Titandioxyds wird durch einen Zusatz von Aluminiumoxyd nicht beeinflußt.

Es wurde auf die Aehnlichkeit der Cerdioxyd-Fremdoxyd-Gemische mit dem Hopkalit hingewiesen.

Zum Schluß ist es mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geheimen Regierungsrat Professor Dr. phil., Dr. med. h. c. Dr. Ing. e. h. R. Schenck für die Anregung zu dieser Arbeit, ihre Förderung durch jederzeit bereitwilligst gegebene Ratschläge von ganzem Herzen zu danken.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, die vorliegende Arbeit durch Bereitstellung umfangreicher Mittel ermöglichte, sei an dieser Stelle auch vielmals gedankt.

Lebenslauf.

Am 18. November 1906 wurde ich, Hans Roters, als Sohn des Kaufmanns Bernhard Roters und seiner Frau Maria geborenen Schwarze in Rheine in Westfalen geboren. Dort besuchte ich vier Jahre die katholische Volksschule und 9 Jahre das Gymnasium. Im Februar 1926 erhielt ich das Reifezeugnis des Realgymnasiums. Nach dem ersten Semester, in dem ich bei der rechtswissenschaftlichen Fakultät der Universität in Münster immatrikuliert war, studierte ich Chemie. Meine ganze Studienzeit blieb ich in Münster. Das erste Verbandsexamen bestand ich am 30. Juli 1929, das zweite am 13. November 1930. Darnach war ich unter Leitung von Herrn Geheimrat Professor Dr. Schenck im Chemischen Institut der Universität Münster mit den Untersuchungen zu vorliegender Arbeit beschäftigt.

Meine akademischen Lehrer waren: R. Schenck, H. Ley, E. Ott, Fricke, H. Danneel, W. Langenbeck in Chemie; G. Schmidt in Physik und Ernst in Mineralogie.